

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003399

International filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 0315520  
Filing date: 29 December 2003 (29.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 18 March 2005 (18.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>29 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315520</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>29 DEC. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4/8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) AM 2003 HN/CB			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE GREFFAGE DE POLYMERE FLUORE ET STRUCTURES MULTICOUCHES COMPRENANT CE POLYMERE GREFFE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>29 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315520</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>			AM 2003 HN/CB		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			TREUIL		
Prénom			Claude		
Cabinet ou Société			ATOFINA		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			10633		
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet			
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.49.00.77.12		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.49.00.80.87		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			claude.treuil@atofina.com		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Claude TREUIL				<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

**[Domaine de l'invention]**

Les polymères fluorés, par exemple ceux à base de fluorure de vinylidène  $\text{CF}_2=\text{CH}_2$  (VDF) tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont connus pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement. Ces qualités sont exploitées pour des domaines d'application variés. On citera par exemple, la fabrication de pièces extrudées ou injectées pour l'industrie du génie chimique ou la microélectronique, l'utilisation sous forme de gaine d'étanchéité pour le transport des gaz ou des hydrocarbures, l'obtention de films ou de revêtements permettant la protection dans le domaine architectural, et la réalisation d'éléments protecteurs pour des usages électrotechniques.

Cependant cette inertie chimique des polymères fluorés fait qu'il est difficile de les coller ou de les associer à d'autres matériaux. La présente invention décrit un procédé dans lequel on fixe une fonction réactive sur un polymère fluoré. Ce polymère fluoré ainsi modifié peut être plus facilement collé ou associé à d'autres matériaux. Le procédé de l'invention consiste à mélanger à l'état fondu le polymère fluoré et le sel métallique organique qu'on veut greffer sur ledit polymère fluoré puis le mélange obtenu se présentant sous forme divisée telle que des granules est irradié pour obtenir le greffage du sel métallique organique sur le polymère fluoré. La présente invention concerne aussi l'effet stabilisant du sel métallique greffé lors de l'étape d'irradiation.

**[L'art antérieur et le problème technique]**

Le brevet **EP 214880** décrit un procédé de fabrication de copolymères de polyfluorure de vinylidène par greffage d'un monomère sur le polyfluorure de vinylidène au moyen de rayonnements ionisants et qui comprend les étapes successives suivantes:

a) - immerger une poudre ou un film de polyfluorure de vinylidène dans une solution d'un monomère choisi dans le groupe comprenant l'acrylamide, le styrène, le méthylstyrène, l'allylglycidyl éther, la vinyl-2 pyridine, la vinyl-4 pyridine, la méthyl-2 vinyl-5 pyridine, les acrylate et méthacrylate de diméthylaminoéthyle, les acrylate et méthacrylate de diméthylaminopropyle, les

acrylate et méthacrylate de diéthylaminoéthyle, les acrylate et méthacrylate de diéthylaminopropyle, la diméthylaminopropyl méthacrylamide, la N-vinyl pyrrolidone, la N-vinyl caprolactone, les acyloxy et hydroxystyrènes, l'acide vinyl sulfonique et ses dérivés, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, pour  
5 imprégner dudit monomère la poudre ou le film de polyfluorure de vinylène,  
b) - irradier la poudre ou le film imprégné au moyen de rayonnements ionisants, en l'absence d'oxygène, et  
c) - soumettre ensuite le copolymère greffé obtenu à une réaction chimique pour lui conférer un caractère ionique lorsque le monomère greffé n'a pas de  
10 caractère ionique.

La demande de brevet **WO 0017889** décrit des revêtements de câbles électriques comprenant successivement une couche constituée d'un terpolymère éthylène-acrylate d'alkyle-anhydride maléique et une couche d'un copolymère fluoré VDF/HFP. Pour améliorer l'adhérence de ces couches on  
15 soumet l'ensemble à des radiations ionisantes.

Le brevet **US 5576106** décrit un procédé pour greffer un monomère fonctionnel insaturé sur la surface d'un polymère fluoré en poudre. On mélange de l'anhydride maléique en poudre et le polymère fluoré puis on les met dans un sac en polyéthylène et après avoir chassé l'air contenu dans le sac on  
20 soumet le sac contenant le mélange de poudre à une irradiation comprise entre 3 et 6 Mrad. Selon une variante l'anhydride maléique est dissous dans l'acétone puis on mélange l'ensemble avec le polymère fluoré en poudre et ensuite on évapore l'acétone. On irradie ensuite comme ci dessus. Le polymère fluoré greffé est ensuite utilisé dans des structures multicouches. Dans tous les  
25 exemples on n'utilise que des élastomères fluorés.

Les forces de pelage entre une couche de polymère fluoré greffé selon ces arts antérieurs et un autre matériau sont insuffisantes pour de nombreuses applications en particulier dans les structures comprenant des polyoléfines.

On a maintenant trouvé que si on mélange à l'état fondu le polymère fluoré et le sel métallique organique qu'on veut greffer sur ledit polymère fluoré  
30 puisqu'on soumet le mélange obtenu se présentant soit sous forme divisée telle que des granules soit sous forme de film ou de plaque à une irradiation on

obtient un greffage dans la masse du polymère fluoré tout en évitant une forte coloration de dégradation. Ce polymère fluoré greffé utilisé dans des structures multicouches permet d'obtenir de très bonnes forces de pelage.

5 **[Brève description de l'invention]**

La présente invention concerne un procédé de greffage d'un sel métallique organique sur un polymère fluoré dans lequel :

- a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec le sel métallique organique,
- 10 b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre,
- c) les produits de l'étape b) sont soumis, à une irradiation photonique ( $\gamma$ ) ou électronique ( $\beta$ ) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad,
- d) le produit obtenu en c) est éventuellement traité pour éliminer tout ou partie
- 15 du sel métallique organique qui n'a pas été greffé sur le polymère fluoré.

Le polymère fluoré greffé ainsi obtenu peut être utilisé tel quel ou en mélange soit avec le même polymère fluoré mais non greffé soit avec un autre polymère fluoré soit avec un autre polymère tel que par exemple un polymère acrylique. A titre d'exemple de polymère acrylique on peut citer le PMMA et les

20 modifiants choc de type core shell (cœur écorce).

L'invention concerne aussi des structures comprenant au moins une couche de ce polymère fluoré greffé et au moins une couche d'un autre matériau.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ces structures pour obtenir un

25 effet barrière.

Ces structures sont barrière à de nombreux fluides et en particulier à l'essence et aux fluides de climatisation.

Ces structures peuvent se mettre sous forme de bouteilles, réservoirs, conteneurs, tuyaux et récipients de toute sorte. Elles peuvent aussi être

30 transformées en films avec lesquels on fait des emballages.

L'utilisation conjointe d'un polymère fluoré imperméable aux fluides apolaires et d'une polyoléfine imperméable aux fluides polaires est



particulièrement intéressante car elle permet d'obtenir une barrière très efficace aux essences contenant des liquides comme le M15 iso-octane 42,5%, toluène 42,5% et méthanol 15% en volume ou le TF1 45% toluène, 45% iso-octane et 10% éthanol

5 L'invention concerne aussi des structures dans lesquelles le polymère fluoré est utilisé pour protéger des substrats.

Dans les structures précédentes le polymère fluoré greffé peut être utilisé seul ou en mélange comme cité plus haut.

10 L'invention concerne aussi le polymère fluoré greffé dans la masse. Elle concerne le polymère fluoré greffé dans la masse en mélange soit avec le même polymère fluoré mais non greffé soit avec un autre polymère fluoré soit avec un autre polymère tel que par exemple un polymère acrylique. A titre d'exemple de polymère acrylique on peut citer le PMMA et les modifiants choc de type core shell (cœur écorce).

15

#### ***[Description détaillée de l'invention]***

S'agissant du polymère fluoré on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient,  
20 directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE);  
25 l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(méthyl vinyl) ether (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro(1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$  dans laquelle X est  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
30  $\text{CH}_2\text{OCN}$  ou  $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ; le produit de formule  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ ; le produit de formule  $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule  $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$  dans laquelle  $\text{R}_1$  est l'hydrogène ou  $\text{F}(\text{CF}_2)_z$

et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule  $R_3OCF=CH_2$  dans laquelle  $R_3$  est  $F(CF_2)_z-$  et z est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl ethylene (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropene et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère, il peut  
5 aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène.

A titre d'exemple le polymère fluoré est choisi parmi :

- Les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VDF) contenant de préférence au moins 50% en poids de VDF, le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>) et le tétrafluoroéthylène (TFE),
- 10 - Les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>),
- Les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VDF  
15 et/ou VF<sub>3</sub>.

Avantageusement le polymère fluoré est du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) homopolymère ou copolymère. De préférence le PVDF contient, en poids, au moins 50% de VDF, plus préférentiellement au moins 75% et mieux encore au moins 85%. Le comonomère est avantageusement l'HFP.

20 Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire.  
25

Ainsi, les PVDF commercialisés sous la marque KYNAR® 710 ou 720 sont parfaitement adaptés pour cette formulation.

**S'agissant du sel métallique organique de greffage** à titre  
30 d'exemples on peut citer les sels d'undécylénates de zinc, de calcium ou de sodium.

L'étape a) s'effectue dans tout dispositif de mélange tel que des extrudeuses ou des malaxeurs utilisés dans l'industrie des thermoplastiques.

S'agissant des proportions du polymère fluoré et du sel métallique organique la proportion de polymère fluoré est avantageusement, en poids, de 90 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 10% de sel métallique organique. De  
5 préférence la proportion de polymère fluoré est de 95 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 5% de sel métallique organique.

A l'issue de l'étape a) on constate que le mélange du polymère fluoré et du sel métallique organique a perdu environ de 0 à 10% du sel métallique organique qu'on avait introduit au début de l'étape a). Cette proportion dépend  
10 de la volatilité et de la nature du sel métallique organique. En fait le sel a été dégazé dans l'extrudeuse ou le mélangeur et il est récupéré dans les circuits d'évents.

S'agissant de l'étape c) les produits récupérés à l'issue de l'étape b) sont  
15 avantageusement conditionnés en sacs de polyéthylène et l'air est chassé puis ils sont fermés. Quant à la méthode d'irradiation, on pourra utiliser sans distinction l'irradiation électronique plus connue sous la dénomination irradiation bêta et l'irradiation photonique plus connue sous la dénomination irradiation gamma. Avantageusement la dose est comprise entre 0,5 et 6 Mrad et de  
20 préférence entre 0,5 et 3 Mrad. Pendant cette étape d'irradiation le sel de type undécylénate de zinc se greffe sur le PVDF et une partie de sel réagit avec l'HF formé pendant l'étape d'irradiation pour former du  $ZnF_2$ .

S'agissant de l'étape d) on peut éliminer par tout moyen le sel non greffé. La proportion de sel greffé par rapport au sel présent au début de l'étape c) est  
25 comprise entre 50 et 100%. On peut laver avec des solvants du type chlorobenzène ou à l'acétone, par exemple quand on greffe de l'undécylénate de zinc. On peut aussi plus simplement dégazer en mettant sous vide le produit récupéré à l'étape c).

L'invention concerne aussi des structures. A titre d'exemple de structures  
30 selon l'invention on peut citer celle comprenant successivement :

Une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention et directement

attachée à celle ci une couche extérieure de polyoléfine. Cette structure est utile pour des réservoirs d'essence pour les automobiles. Selon une variante cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, disposée du coté du polymère fluoré greffé. C'est à dire que la structure  
5 comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une couche constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention et directement attachée à celle ci une couche extérieure de polyoléfine. La couche de polymère fluoré greffé est une couche de liant entre la couche de PVDF et la couche de polyoléfine.

10 Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré. Par exemple si on a greffé de l'undécylénate de zinc sur le polymère fluoré la couche de polyoléfine fonctionnalisée est  
15 constituée d'un copolymère de l'éthylène, du méthacrylate de glycidyle et éventuellement d'un acrylate d'alkyle éventuellement en mélange avec du polyéthylène.

Dans les structures précédentes la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker peut contenir du noir de carbone, des  
20 nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

A titre d'exemple de structures selon l'invention on peut citer celle comprenant successivement :

25 Une couche constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention disposée entre 2 couches de polyoléfine. Cette structure est utile pour des réservoirs d'essence pour les automobiles.

Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré greffé et l'une ou les 2 couches de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les  
30 fonctions greffées sur le polymère fluoré. Par exemple si on a greffé de l'undécylénate de zinc sur le polymère fluoré la couche de polyoléfine fonctionnalisée est constituée d'un copolymère de l'éthylène, du méthacrylate

de glycidyle et éventuellement d'un acrylate d'alkyle éventuellement en mélange avec du polyéthylène.

A titre d'autre exemple de structures selon l'invention on peut citer celle comprenant successivement :

- 5 Une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou a stocker constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention et directement attachée à celle ci une couche extérieure de polyamide. Cette structure est utile pour des tuyaux d'essence pour les automobiles. Selon une variante cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF,
- 10 disposée du coté du polymère fluoré greffé. C'est à dire que la structure comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une couche constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention et directement attachée à celle ci une couche extérieure de polyamide. La couche de polymère fluoré greffé est une couche de liant entre la couche de PVDF et la
- 15 couche de polyamide.

- Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de polyamide une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré ce polymère fonctionnalisé étant compatible
- 20 avec le polyamide.

Dans les structures précédentes la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou a stocker peut contenir du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

- 25 A titre d'autre exemple de structures selon l'invention on peut citer celle comprenant successivement :

- une couche extérieure du polymère fluoré greffé de l'invention et directement attachée à celle ci une couche d'un substrat. La couche de polymère fluoré greffé est utilisée comme couche de protection du substrat. Le
- 30 substrat peut être un élément de la carrosserie d'une automobile ou un élément d'architecture. Selon une variante cette structure comprend une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, disposée du coté du polymère fluoré

greffé. C'est à dire que la structure comprend successivement une couche de polymère fluoré, de préférence du PVDF, une couche constituée du polymère fluoré greffé selon l'invention et directement attachée à celle ci la une couche d'un substrat. La couche de polymère fluoré greffé est une couche de liant entre  
5 la couche de PVDF et la couche de substrat.

Dans les structures précédentes on peut disposer entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de substrat une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré ce polymère étant compatible avec le substrat.

10 Le polymère fluoré greffé ou le PVDF utilisé en couche de protection d'un substrat peut contenir les additifs habituels anti UV et /ou les charges absorbantes de rayonnement.

Ces structures peuvent être fabriquées par les techniques habituelles telles que l'extrusion, la coextrusion, la coextrusion soufflage, l'enduction,  
15 l'extrusion couchage.

L'invention concerne aussi le polymère fluoré greffé dans la masse.

### ***[Les exemples]***

On a utilisé le polymère fluoré suivant :

20 **Kynar® 720** : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg).

### **Exemple 1 : (selon l'invention)**

25 On prépare un mélange de PVDF kynar 720 de la société ATOFINA et de 2% en masse d'undécylénate de zinc de la société SEPPIC. Ce mélange est préparé en utilisant une extrudeuse bi vis à 230°C et 200 tr/minute à un débit de 70 kg /h. Le produit ainsi préparé et ensaché dans des sacs étanches en aluminium. Ces sacs sont ensuite irradiés sous 3 Mrad. Pendant cette étape  
30 d'irradiation le zinc réagit avec les molécules d'HF produites pendant l'étape d'irradiation permettant la formation d'acide undécylénique greffé et non greffé. Un taux de greffage de 50 % est déterminé, ce taux est vérifié après une étape

d'extraction à l'acétone. Le produit obtenu est un PVDF g Uzn1/2 (PVDF greffé par l'undécylénate de zinc partiellement hydrolysé et contenant du  $\text{ZnF}_2$ , de l'acide undécylénique et de l'undécylénate de zinc). Une structure tricouche est réalisée par extrusion à 240°C d'une couche A PVDF g Uzn1/2 (épaisseur 300

5  $\mu\text{m}$ ) collée sur une couche B d'un Lotader® 8840 (épaisseur 100  $\mu\text{m}$ ) qui est un copolymère de l'éthylène et du méthacrylate de glycidyle de MFI 5 g/10min à 190°C sous 2, 16 kg ( 92% d'éthylène et 8% de méthacrylate de glycidyle en poids) lui-même collé sur une couche C consistée de PE Haute densité MS201N (épaisseur 2600  $\mu\text{m}$ ). Ce tube fait 32 mm de diamètre externe

10 A  $t=0$  une adhésion de 60 N/cm est mesurée à l'interface A/B et l'interface B/C n'est pas pelable. La structure est immergée dans de l'essence M15 à 60°C. Après 15 jours la structure ne présente aucune délamination et une force de 30 N/cm est mesurée à l'interface A/B. Après séchage 1 semaine à 60°C sous vide de la structure A/B/C la force de pelage entre A et B est de

15 nouveau mesurée à 60N/cm.

### Exemple 2 : (comparatif)

On prépare un mélange de PVDF kynar 720 de la société ATOFINA et de 2% en masse d'undécylénate de zinc de la société SEPPIC. Ce mélange est

20 préparé en utilisant une extrudeuse bi vis à 230°C et 200 tr/min à un débit de 70 kg /h. Le produit ainsi préparé et ensaché dans des sacs étanches en aluminium.

Une structure tricouche est réalisée par extrusion à 240°C d'une couche A PVDF g Uzn1/2 (épaisseur 300  $\mu\text{m}$ ) collée sur une couche B d'un Lotader®

25 8840 (épaisseur 100  $\mu\text{m}$ ) qui est un copolymère de l'éthylène et du méthacrylate de glycidyle de MFI 5 g/10min à 190°C sous 2, 16 kg ( 92% d'éthylène et 8% de méthacrylate de glycidyle en poids) lui-même collé sur une couche C consistée de PE Haute densité MS201N (épaisseur 2600  $\mu\text{m}$ ). Ce tube fait 32 mm de diamètre externe

30 A  $t=0$  une adhésion de 1 N/cm est mesurée à l'interface A/B et l'interface B/C n'est pas pelable. La structure est immergée dans de l'essence M15 à

60°C. Après 15 jours la structure présente une délamination spontanée à l'interface A/B.

**Exemple 3 : (selon l'invention)**

5            On prépare un mélange de PVDF kynar 720 de la société ATOFINA et de 2% en masse d'undécylénate de calcium de la société SEPPIC. Ce mélange est préparé en utilisant une extrudeuse bi vis à 250°C et 200 tr/minute à un débit de 70 kg /h. Le produit ainsi préparé et ensaché dans des sacs étanches en aluminium. Ces sacs sont ensuite irradiés sous 3 Mrad. Pendant cette étape  
10 d'irradiation le calcium réagit avec les molécules d'HF produites pendant l'étape d'irradiation permettant la formation d'acide undécylénique greffé et non greffé. Un taux de greffage de 50 % est déterminé, ce taux est vérifié après une étape d'extraction à l'acétone. Le produit obtenu est un PVDF g Uzn1/2 (PVDF greffé par l'undécylénate de calcium partiellement hydrolysé et contenant du  
15  $\text{ZnF}_2$ , de l'acide undécylénique et de l'undécylénate de calcium). Une structure tricouche est réalisée par extrusion à 240°C d'une couche A PVDF g Uzn1/2 (épaisseur 300  $\mu\text{m}$ ) collée sur une couche B d'un Lotader® 8840 (épaisseur 100  $\mu\text{m}$ ) qui est un copolymère de l'éthylène et du méthacrylate de glycidyle de MFI 5 g/10min à 190°C sous 2, 16 kg ( 92% d'éthylène et 8% de méthacrylate  
20 de glycidyle en poids) lui-même collé sur une couche C consitutée de PE Haute densité MS201N (épaisseur 2600  $\mu\text{m}$ ). Ce tube fait 32 mm de diamètre externe

          A  $t=0$  une adhésion de 60 N/cm est mesurée à l'interface A/B et l'interface B/C n'est pas pelable. La structure est immergée dans de l'essence  
25 M15 à 60°C. Après 15 jours la structure ne présente aucune délamination et une force de 30 N/cm est mesurée à l'interface A/B. Après séchage 1 semaine à 60°C sous vide de la structure A/B/C la force de pelage entre A et B est de nouveau mesurée à 60N/cm.



**REVENDICATIONS**

1 Procédé de greffage d'un sel métallique organique sur un polymère fluoré dans lequel :

- 5 a) on mélange le polymère fluoré à l'état fondu avec le sel métallique organique,  
b) le mélange obtenu en a) est mis sous forme de films, de plaques, de granulés ou de poudre,  
c) les produits de l'étape b) sont soumis, en l'absence d'air, à une irradiation  
10 photonique ( $\gamma$ ) ou électronique ( $\beta$ ) sous une dose comprise entre 0,5 et 15 Mrad,  
d) le produit obtenu en c) est éventuellement traité pour éliminer tout ou partie du sel métallique organique qui n'a pas été greffé sur le polymère fluoré.

15 2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère fluoré est le PVDF.

3 Procédé selon la revendication 2 dans lequel le PVDF contient au moins 85% en poids de VDF.

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le sel métallique organique est l'undécylénate de zinc.

20 5 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel le sel métallique organique est l'undécylénate de calcium.

6 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la proportion de polymère fluoré est, en poids, de 90 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 10% de sel métallique organique.

25 7 Procédé selon la revendication 6 dans lequel la proportion de polymère fluoré est de 95 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 5% de sel métallique organique.

8 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la dose d'irradiation est comprise entre 0,5 et 3 Mrad.

30 9 Structures comprenant au moins une couche du polymère fluoré greffé préparé selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes et au moins une couche d'un autre matériau.

**10** Bouteilles, réservoirs, conteneurs, tuyaux, récipients, films et emballages fabriqués avec les structures de la revendication 9.

5 **11** Structure comprenant une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré greffé fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyoléfine.

**12** Structure selon la revendication 11 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré greffé.

10 **13** Structure selon la revendication 11 ou 12 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré.

**14** Structure comprenant une couche constituée du polymère fluoré greffé fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 disposée entre 2 couches de polyoléfine.

15 **15** Structure selon la revendication 14 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré greffé et l'une ou les 2 couches de polyoléfine une couche de polyoléfine fonctionnalisée ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré.

20 **16** Structure comprenant une couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker constituée du polymère fluoré greffé fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et directement attachée à celle-ci une couche extérieure de polyamide.

25 **17** Structure selon la revendication 16 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré greffé.

30 **18** Structure selon la revendication 16 ou 17 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de polyamide une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré, ce polymère fonctionnalisé étant compatible avec le polyamide.

19 Structure selon l'une quelconque des revendications 11 à 18 dans laquelle la couche intérieure en contact avec le fluide à transporter ou à stocker peut contenir du noir de carbone, des nanotubes de carbone ou tout autre additif capable de la rendre conductrice pour éviter l'accumulation d'électricité statique.

20 Structure comprenant une couche extérieure constituée du polymère fluoré greffé fabriqué selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et directement attachée à celle-ci une couche d'un substrat.

21 Structure selon la revendication 20 dans laquelle une couche de PVDF est disposée du côté de la couche de polymère fluoré greffé.

22 Structure selon la revendication 20 ou 21 dans laquelle on dispose entre la couche de polymère fluoré greffé et la couche de substrat une couche de polymère fonctionnalisé ayant des fonctions capables de réagir avec les fonctions greffées sur le polymère fluoré, ce polymère fonctionnalisé étant compatible avec le substrat.

23 Polymère fluoré greffé dans la masse.

24 Polymère selon la revendication 23 dans lequel le polymère fluoré est le PVDF.

25 Polymère selon la revendication 24 dans lequel le PVDF contient au moins 85% en poids de VDF.

26 Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 dans lequel le sel métallique organique est l'undécylénate de zinc.

27 Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 dans lequel le sel métallique organique est l'undécylénate de calcium.

28 Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 dans lequel le sel métallique organique est l'undécylénate de sodium.

29 Polymère selon l'une quelconque des revendications 23 à 28 dans lequel la proportion de polymère fluoré est, en poids, de 90 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 10% de sel métallique organique.

30 Polymère selon la revendication 29 dans lequel la proportion de polymère fluoré est de 95 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 5% de sel métallique organique.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
 Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.  
 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 W / 260999

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		AM 2003 HN/CB	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 15520	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE GREFFAGE DE POLYMERE FLUORE ET STRUCTURES MULTICOUCHES COMPRENANT CE POLYMERE GREFFE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		BONNET	
<b>Prénoms</b>		Anthony	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	14 Rue du Mont Rôti	
	<b>Code postal et ville</b>	27170	BEAUMONT LE ROGER
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		CHOPINEZ	
<b>Prénoms</b>		Fabrice	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	40 Bis Rue de Pannette Résidence Paris Soleil	
	<b>Code postal et ville</b>	27000	EVREUX
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		SEBIRE	
<b>Prénoms</b>		Pascal	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7 Chemin de Saint-Clair Le Manoir d'Irlande	
	<b>Code postal et ville</b>	27300	SAINT-AUBIN LE VERTUEUX
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
1er octobre 2004 Henry NEEL			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		AM 2003HN/CB	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 15520	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE GREFFAGE DE POLYMERE FLUORE ET STRUCTURES MULTICOUCHES COMPRENANT CE POLYMERE GREFFE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		TRIBALLIER	
<b>Prénoms</b>		Karine	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	325, Route de la Maison Rouge	
	<b>Code postal et ville</b>	27800	SAINT ELOI DE FOURQUES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		WERTH	
<b>Prénoms</b>		Michael	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7, Allée Paul Gauguin	
	<b>Code postal et ville</b>	27300	BERNAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		STENG	
<b>Prénoms</b>		Michaela	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5bis Boulevard Dubus	
	<b>Code postal et ville</b>	27300	BERNAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			
1er octobre 2004 Henry NEEL			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



10-10-10

